

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-143607

(43)Date of publication of application : 26.05.2000

(51)Int.Cl. C07C255/34  
G03G 5/06  
G03G 5/14

(21)Application number : 10-374863

(71)Applicant : FUJI ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 28.12.1998

(72)Inventor : OKURA KENICHI  
KAWAKAMI HARUO

(30)Priority

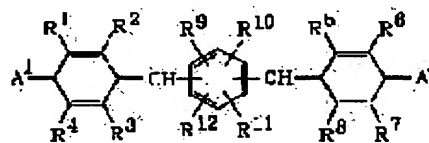
Priority number : 10251426 Priority date : 04.09.1998 Priority country : JP

**(54) ELECTRON TRANSPORT SUBSTANCE, ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR AND ELECTRO-PHOTOGRAPHIC APPARATUS**

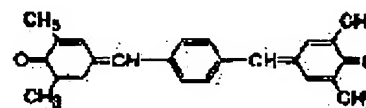
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a novel compound that has excellent compatibility to resin binders and excellent electron transport properties and is useful as an electron transfer substance.

SOLUTION: This compound is represented by formula I [R<sup>1</sup>-R<sup>12</sup> are each H, a halogen, a (substituted) 1-6C alkyl, a (substituted) cyclic alkyl, a (substituted) aryl or the like; or two in these groups link to each other to form a (substituted) cyclic alkylene or a (substituted) aromatic ring; A<sup>1</sup> and A<sup>2</sup> are each O, CR<sup>13</sup>R<sup>14</sup> (R<sup>13</sup> and R<sup>14</sup> are each cyano or alkoxy-carbonyl)], typically the compound of formula II. The compound of formula I is prepared by dissolving a phenol in an organic solvent such as chloroform, dichloromethane, benzene or the like and oxidizing the phenol with an oxidizing agent, for example, potassium permanganate, potassium ferricyanide, manganese dioxide and the like.



I



II

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 11.08.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

mis Page Blank (uspto)

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

This Page Blank (uspto)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-143607

(P2000-143607A)

(43) 公開日 平成12年5月26日 (2000.5.26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 0 7 C 255/34		C 0 7 C 255/34	2 H 0 6 8
G 0 3 G 5/06	3 1 3	G 0 3 G 5/06	3 1 3 4 H 0 0 6
	3 1 9		3 1 9
5/14	1 0 1	5/14	1 0 1 F

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 32 頁)

(21) 出願番号 特願平10-374863

(22) 出願日 平成10年12月28日 (1998. 12. 28)

(31) 優先権主張番号 特願平10-251426

(32) 優先日 平成10年9月4日 (1998. 9. 4)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005234

富士電機株式会社

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

(72) 発明者 大倉 健一

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(72) 発明者 川上 春雄

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(74) 代理人 100096714

弁理士 本多 一郎 (外1名)

Fターム(参考) 2H068 AA20 AA21 BA12

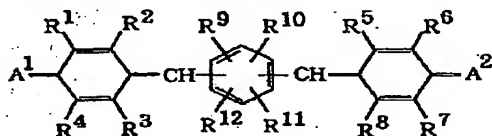
4H006 AA03 AB91

(54) 【発明の名称】 電子輸送物質、電子写真用感光体および電子写真装置

(57) 【要約】 (修正有)

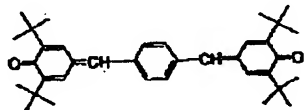
【課題】 電子写真用感光体への使用において、樹脂バインダーとの相溶性に優れ、さらに電子輸送能に優れた電子輸送物質を提供する。また、この電子輸送物質を用いて、電気特性に優れ、繰り返し使用においても安定な電子写真用感光体、およびこの電子写真用感光体を用いた電子写真装置を提供する。

【解決手段】 下記一般式 (I)、



(I)

例えば

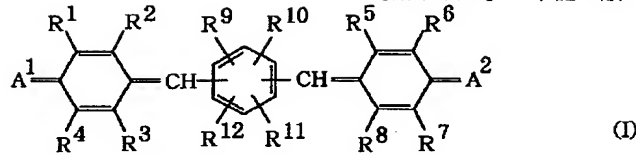


で示される電子輸送物質、これが感光層または下引き層に含有されてなる電子写真用感光体、およびこの電子

写真用感光体を用いた電子写真装置である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (I)、

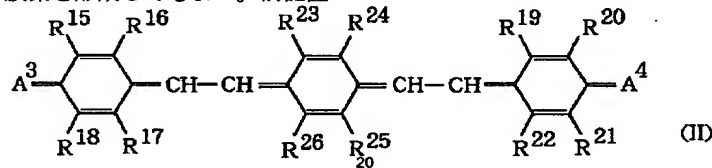


(I)

(式中、 $R^1 \sim R^{12}$  は夫々同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよい炭素数 1 から 6 のアルキル基、置換基を有してもよい環状アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい複素環基、置換基を有してもよいアラルキル基、または置換基を有してもよい炭素数 1 から 6 のアルコキシ基を表し、これらのうち、2 つの基が結合して、置換基を有してもよい環状アルキレン基、または置換基を有してもよい芳香族環を形成してもよい。前記置

換基は、ハロゲン原子、炭素数 1 から 6 の無置換もしくはハロゲン化アルキル基、炭素数 1 から 6 の無置換もしくはハロゲン化アルコキシ基、ニトロ基、またはシアノ基を表す。 $A^1$  および  $A^2$  は夫々酸素原子または  $CR^{13}R^{14}$  ( $R^{13}$  および  $R^{14}$  は夫々シアノ基またはアルコキシカルボニル基) を表す) で示されることを特徴とする電子輸送物質。

【請求項 2】 下記一般式 (II)、



(II)

(式中、 $R^{15} \sim R^{26}$  は夫々同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよい炭素数 1 から 6 のアルキル基、置換基を有してもよい環状アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい複素環基、置換基を有してもよいアラルキル基、または置換基を有してもよい炭素数 1 から 6 のアルコキシ基を表し、これらのうち、2 つの基が結合して、置換基を有してもよい環状アルキレン基、または置換基を有してもよい芳香族環を形成してもよい。前記置換基は、ハロゲン原子、炭素数 1 から 6 の無置換もしくはハロゲン化アルキル基、炭素数 1 から 6 の無置換もしくはハロゲン化アルコキシ基、ニトロ基、またはシアノ基を表す。 $A^3$  および  $A^4$  は夫々酸素原子または  $CR^{27}R^{28}$  ( $R^{27}$  および  $R^{28}$  は夫々シアノ基またはアルコキシカルボニル基) を表す) で示されることを特徴とする電子輸送物質。

【請求項 3】 導電性基体上に感光層が設けられた電子写真用感光体において、該感光層中に、請求項 1 または 2 記載の電子輸送物質が含有されてなることを特徴とする電子写真用感光体。

【請求項 4】 導電性基体上に下引き層および感光層が順次設けられた電子写真用感光体において、該下引き層中に、請求項 1 または 2 記載の電子輸送物質が含有されてなることを特徴とする電子写真用感光体。

【請求項 5】 請求項 3 または 4 記載の電子写真用感光体を備えたことを特徴とする電子写真装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子輸送物質、これを用いた電子写真用感光体およびこの電子写真用感光

体を用いた電子写真装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、電子写真用感光体は、有機光導電材料を用いた有機電子写真用感光体が、無公害、低コスト、材料選択の自由度より感光体特性を様々に設計できるなどの観点から、数多く提案され実用化されている。

【0003】 有機電子写真用感光体の感光層は、主として有機光導電材料を樹脂に分散させた層であって、電荷発生材料を樹脂に分散させた層 (電荷発生層) と電荷輸送材料を樹脂に分散させた層 (電荷輸送層) とを積層させた積層型構造や、電荷発生材料と電荷輸送材料とを一緒にして樹脂に分散させた単層型構造などがある。

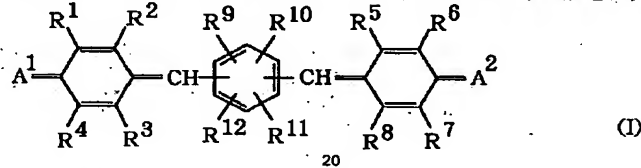
【0004】 中でも、感光層として、電荷発生層の上に電荷輸送層を積層させた機能分離型の感光体は、感光体特性や耐久性に優れ、広く実用化されている。この機能分離型積層感光体に設けられている電荷輸送層には、通常は正孔輸送材料が用いられているため、この感光体は負帯電プロセスで作動する電子写真装置に使用される。負帯電プロセスに使用される負極性コロナ放電は、正極性のそれに比べて、不安定であってかつ、発生オゾン量が多いので、感光体への悪影響や、使用環境への悪影響が問題となっている。これらの問題点を解決するためには正帯電プロセスで利用できる有機電子写真用感光体が有効である。

【0005】 ところで、前述のような耐久性に優れた感光体を正帯電プロセス用でかつ高感度にするには電子輸送機能の優れた物質を用いる必要がある。このような物質は、今までにも例えば特開平 1-206349 号公報などに提案されているが、まだ十分に満足できる特性をもつとは必ずしも言えない。

【0006】また、負帯電有機電子写真用感光体においても、繰り返し使用による劣化防止や、電気特性向上のために、感光層中に電子輸送能を有する電子受容物質を含有させたり、感光層から導電性基板への電荷の移動をスムーズにするために、下引き層へジフェノキノン化合物などの電子輸送性物質を含有させることが、特開平5-113683号公報、特開平6-27693号公報、特開平2-300759号公報、特開平3-81776号公報、特開平3-216662号公報などに提案されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記公報などに記載されているジフェノキノン化合物は、電子輸送能を有しているけれども、感光層や、下引き層中の樹脂バインダーとの相溶性が低いため、析出する等の問



(式中、 $R^1 \sim R^{12}$  は夫々同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよい炭素数1から6のアルキル基、置換基を有してもよい環状アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい複素環基、置換基を有してもよいアラールキル基、または置換基を有してもよい炭素数1から6のアルコキシ基を表し、これらのうち、2つの基が結合して、置換基を有してもよい環状アルキレン基、または置換基を有してもよい芳香族環を形成してもよい。前記置

題がある。この問題の解決のために感光層中のジフェノキノン化合物はその含有量が制限されるので、結果としては電子輸送能に優れた感光体とすることが困難であった。

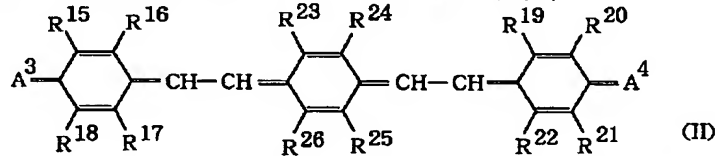
【0008】そこで本発明の目的は、導電性基体上に感光層を有する電子写真用感光体への使用において、前記の欠点を除去し、樹脂バインダーとの相溶性に優れ、さらに電子輸送能に優れた電子輸送物質を提供することにある。また、本発明の他の目的は、上記電子輸送物質を用いて、電気特性に優れ、繰り返し使用においても安定な電子写真用感光体、および該電子写真用感光体を用いた電子写真装置を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明の電子輸送物質は、下記一般式 (I)、

換基は、ハロゲン原子、炭素数1から6の無置換もしくはハロゲン化アルキル基、炭素数1から6の無置換もしくはハロゲン化アルコキシ基、ニトロ基、またはシアノ基を表す。 $A^1$  および  $A^2$  は夫々酸素原子または  $CR^{13}R^{14}$  ( $R^{13}$  および  $R^{14}$  は夫々シアノ基またはアルコキシカルボニル基) を表す) で示されることを特徴とする。

【0010】また、本発明の他の電子輸送物質は、下記一般式 (II)、



(式中、 $R^{15} \sim R^{26}$  は夫々同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよい炭素数1から6のアルキル基、置換基を有してもよい環状アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい複素環基、置換基を有してもよいアラールキル基、または置換基を有してもよい炭素数1から6のアルコキシ基を表し、これらのうち、2つの基が結合して、置換基を有してもよい環状アルキレン基、または置換基を有してもよい芳香族環を形成してもよい。前記置換基は、ハロゲン原子、炭素数1から6の無置換もしくはハロゲン化アルキル基、炭素数1から6の無置換もしくはハロゲン化アルコキシ基、ニトロ基、またはシアノ基を表す。 $A^3$  および  $A^4$  は夫々酸素原子または  $CR^{27}R^{28}$  ( $R^{27}$  および  $R^{28}$  は夫々シアノ基またはアルコキシカルボニル基) を表す) で示されることを特徴とする。

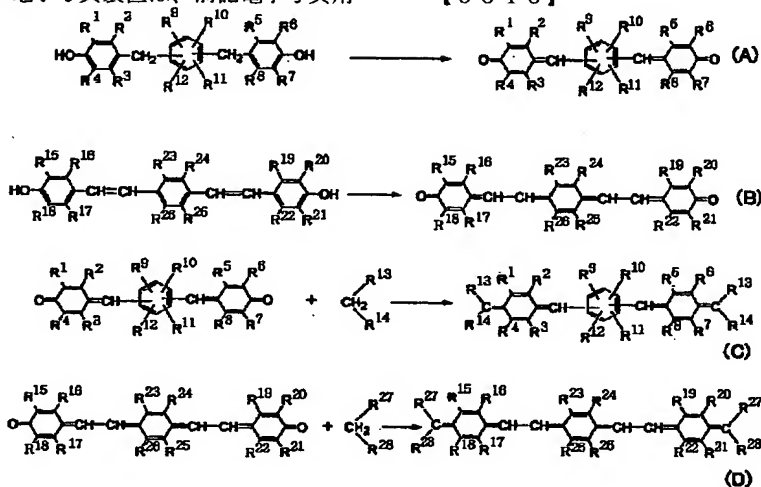
【0011】本発明の電子輸送物質は、いずれも従来のジフェノキノン系化合物と比較して樹脂バインダーとの相溶性に優れ、電子輸送能においても優れている。

【0012】本発明の電子写真用感光体は、導電性基体上に感光層が設けられた電子写真用感光体において、該感光層中に、前記電子輸送物質が含有されてなることを特徴とする。本発明の電子輸送物質を電子写真用感光体の感光層中に含有させることにより、電子輸送性が向上し、優れた電気特性を示し、同時に、電荷のトラップが少なくなり、繰り返し安定性に優れた効果を奏する。

【0013】また、本発明の他の電子写真用感光体は、導電性基体上に下引き層および感光層が順次設けられた電子写真用感光体において、該下引き層中に、前記電子輸送物質が含有されてなることを特徴とする。本発明の電子輸送物質を下引き層に含有させることにより、感光層で発生した電子が導電性基板へ注入されやすくなっ

て、感光層中での電荷のトラップが少なくなり、また感光体の繰り返し使用においても、感光層中での電荷のトラップが少なくなり、繰り返し安定性にも優れた効果を奏する。

【0014】本発明の電子写真装置は、前記電子写真用



20

【0017】すなわち、上記反応式 (A) および (B) で示されるように、フェノール系化合物をクロロホルム、ジクロロメタン、ベンゼン等の有機溶剤に溶解させ、過マンガン酸カリウム、フェリシアン化カリウム、二酸化マンガン等の酸化剤にて酸化反応させることにより合成される。またさらに、上記反応式 (C) および (D) で示されるように、これらの化合物と  $\text{CH}_2\text{R}^{13}$  および  $\text{CH}_2\text{R}^{27}$  ( $\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{27}$  および  $\text{R}^{28}$  は夫々シアノ基またはアル

30

感光体を備えたことを特徴とする。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の電子輸送物質は、公知な合成方法により、例えば下記反応式に従い合成される。

【0016】

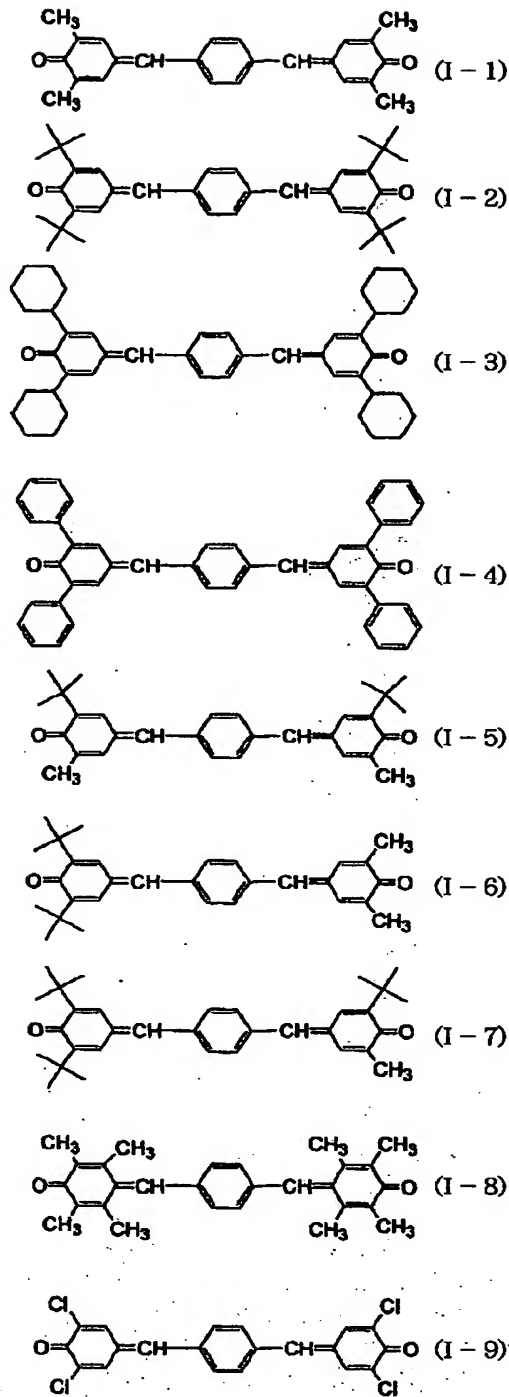
コキシカルボニル基を表す) で示されるモノニトリル等の化合物を THF、ジオキサン等の有機溶剤に溶解させ、必要に応じてピペリジン等の触媒を用いて、反応させることにより合成される。

【0018】前記一般式 (I) および (II) で示される電子輸送物質の具体例として、以下に (I-1) ~ (I-58) および (II-1) ~ (II-50) を示すが、これらの化合物に限定されるものではない。

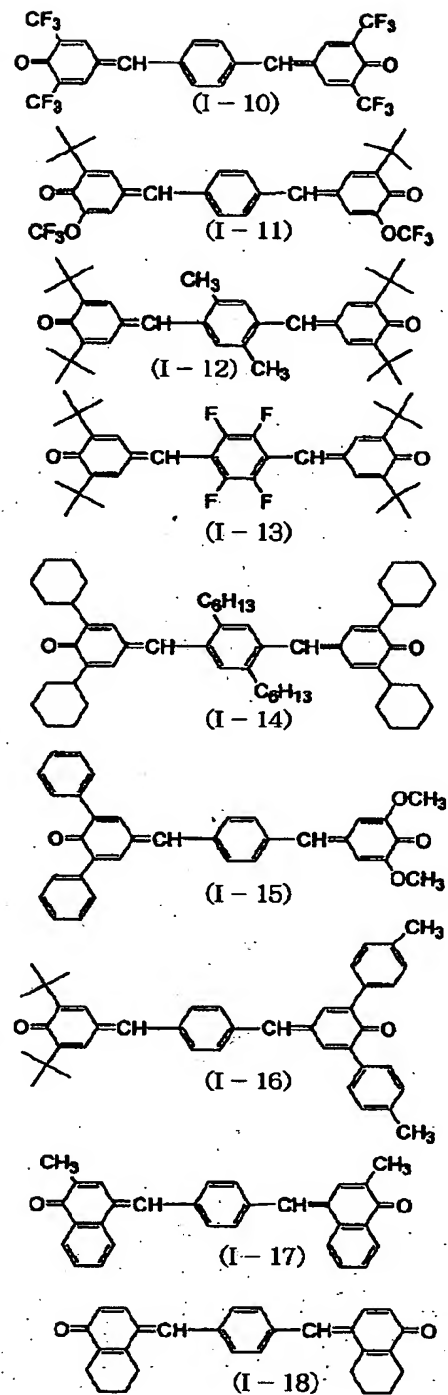
【0019】



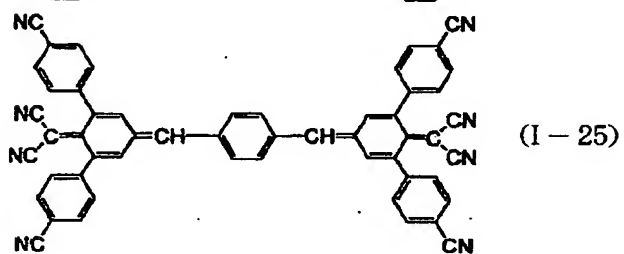
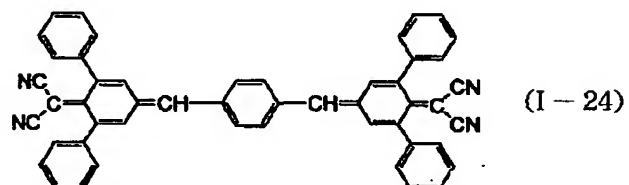
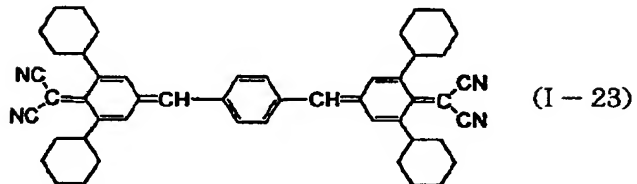
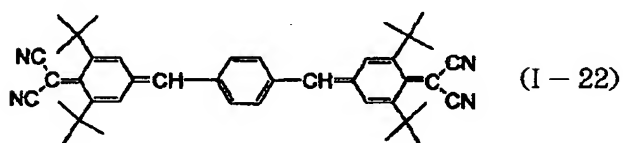
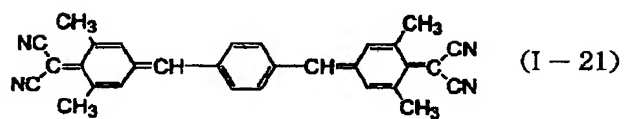
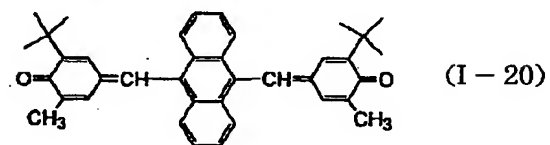
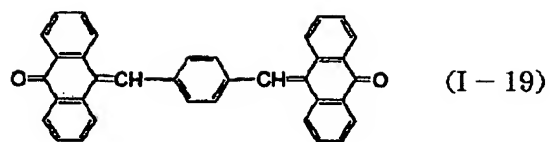
7



8



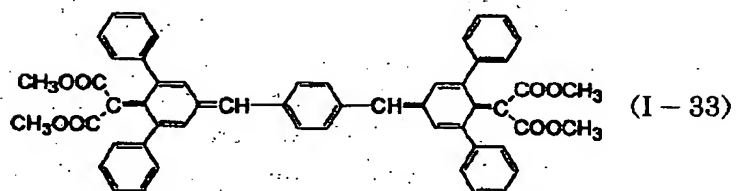
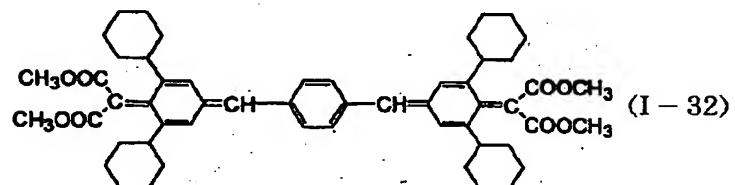
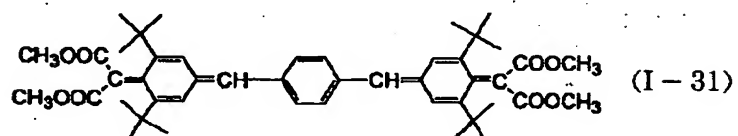
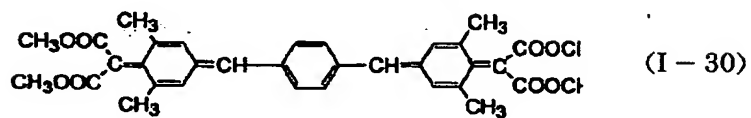
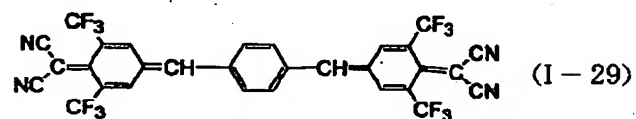
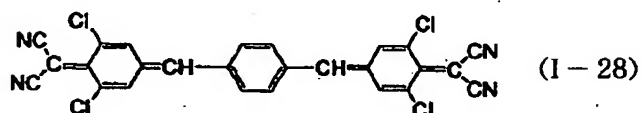
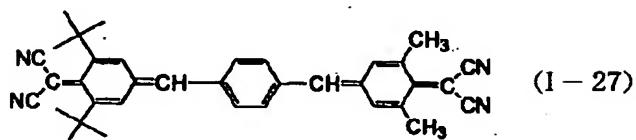
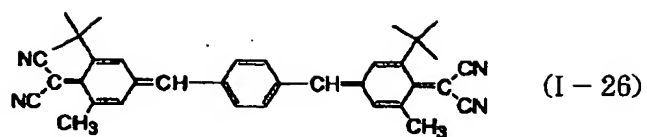
[0020]



【0021】

11

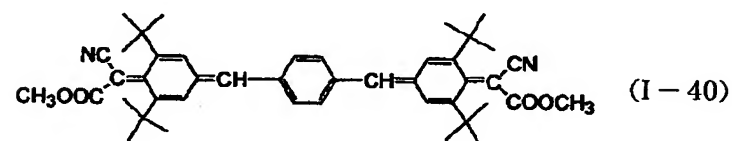
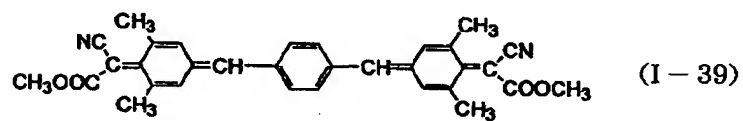
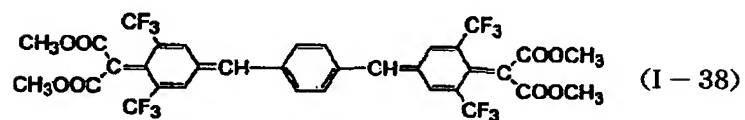
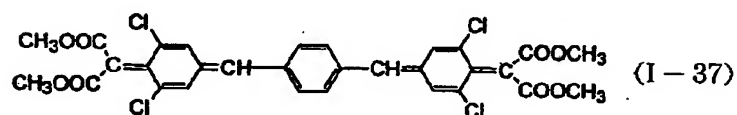
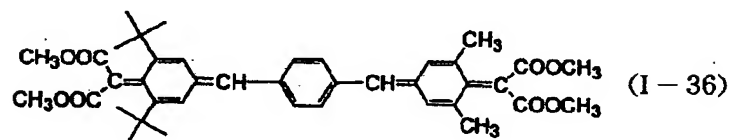
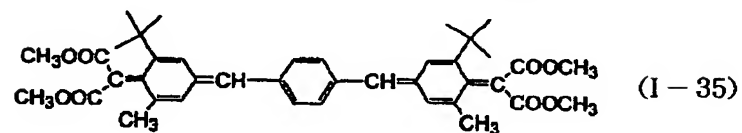
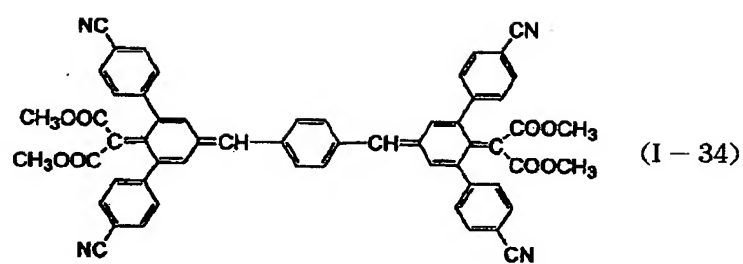
12



【0022】

13

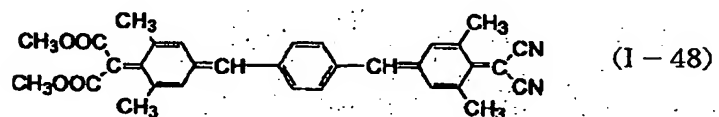
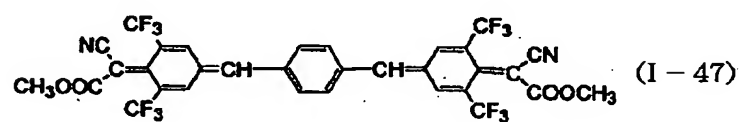
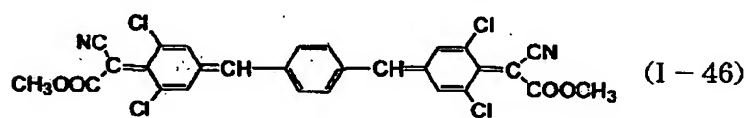
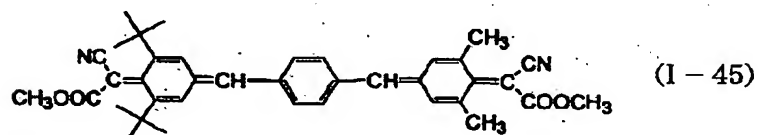
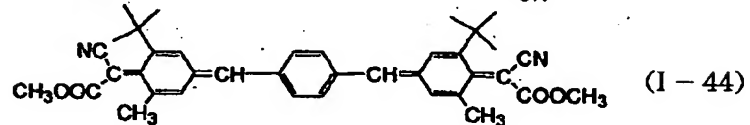
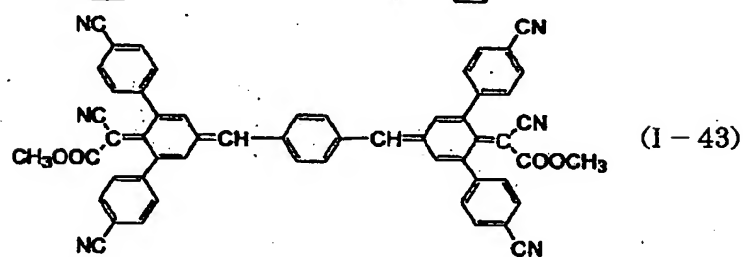
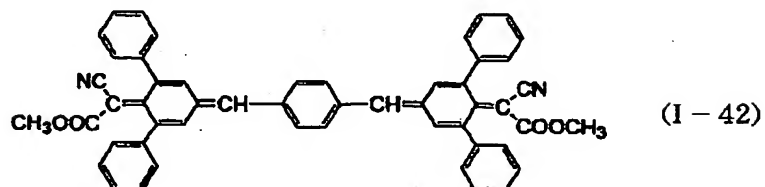
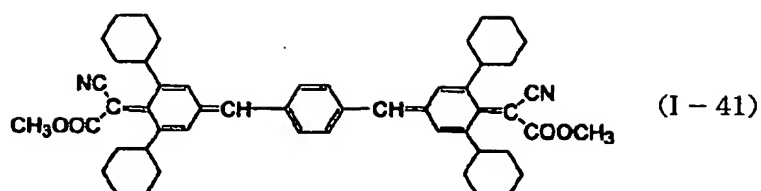
14



【0023】

15

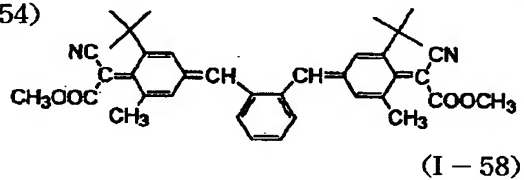
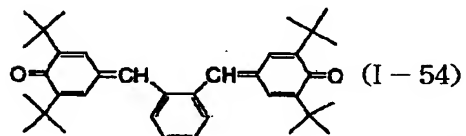
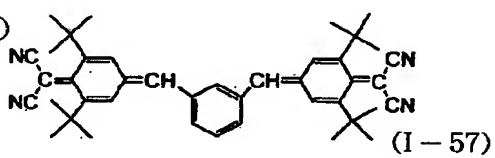
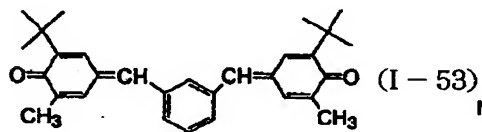
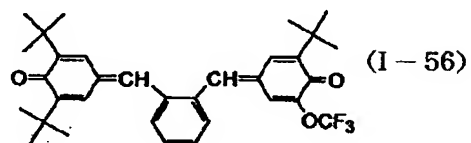
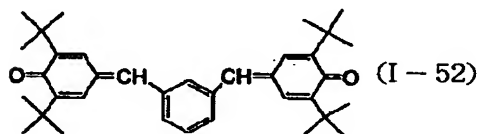
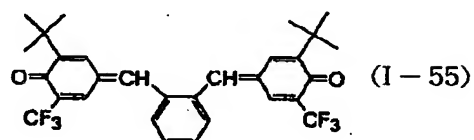
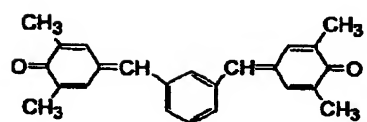
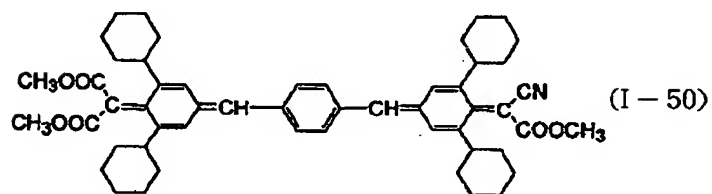
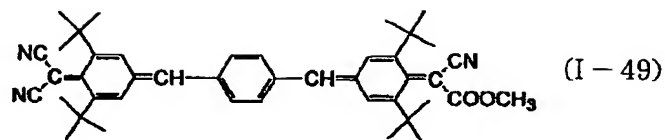
16



【0024】

17

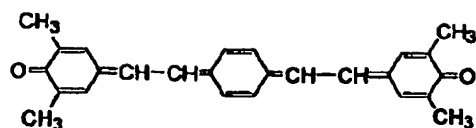
18



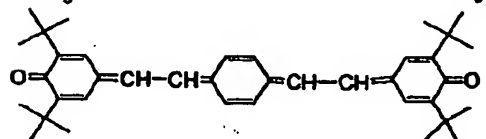
【0025】

19

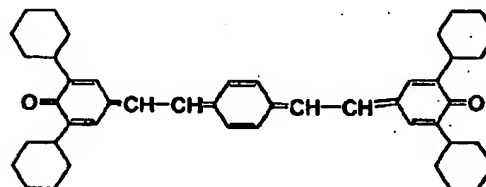
20



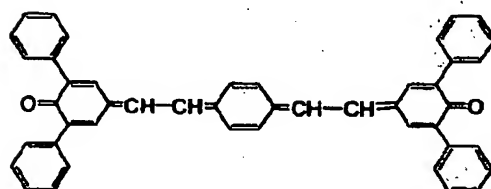
(II-1)



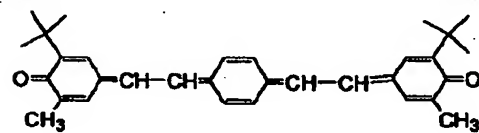
(II-2)



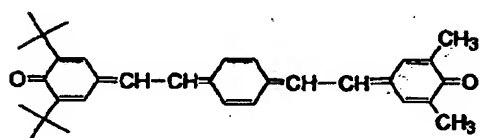
(II-3)



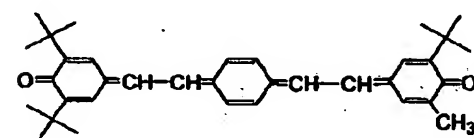
(II-4)



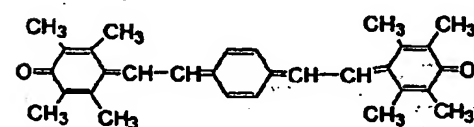
(II-5)



(II-6)



(II-7)

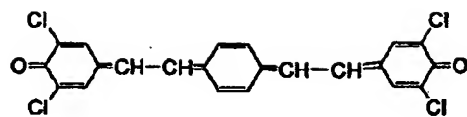


(II-8)

【0026】

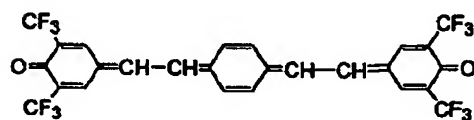
40

21

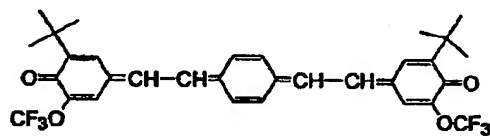


22

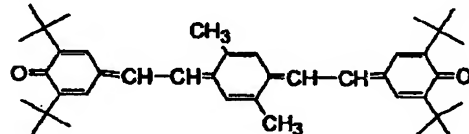
(II-9)



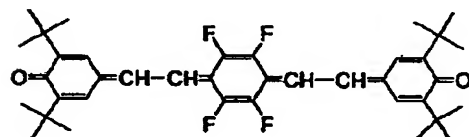
(II-10)



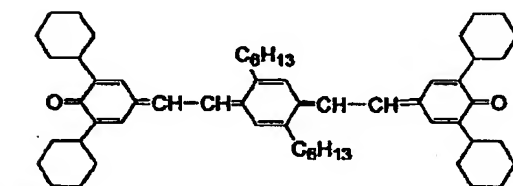
(II-11)



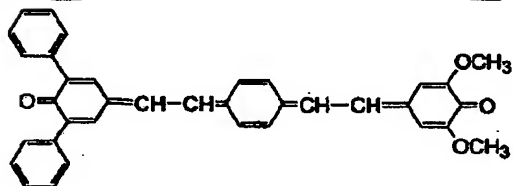
(II-12)



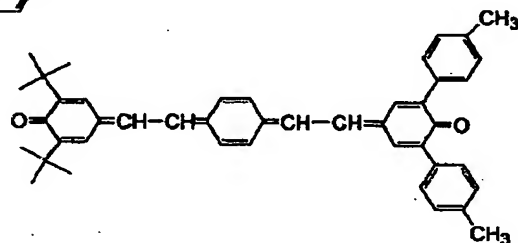
(II-13)



(II-14)



(II-15)



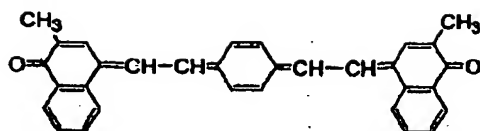
(II-16)

【0027】

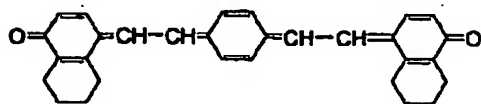


23

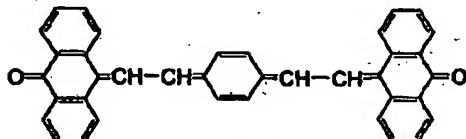
24



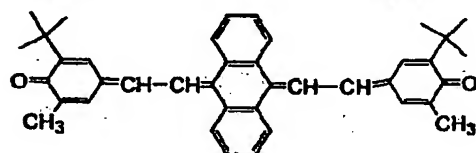
(II-17)



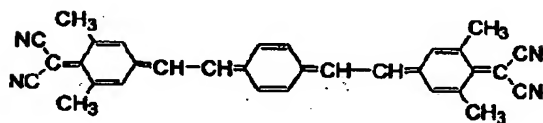
(II-18)



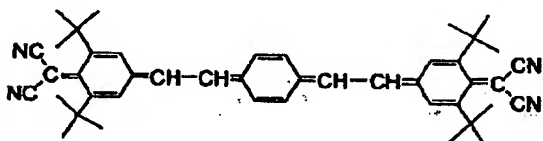
(II-19)



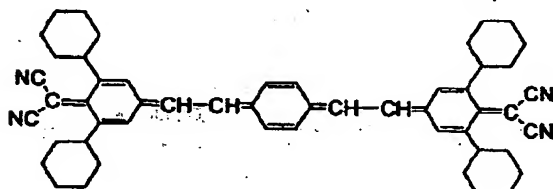
(II-20)



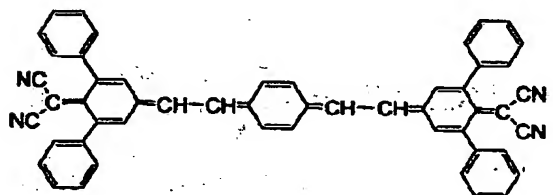
(II-21)



(II-22)



(II-23)

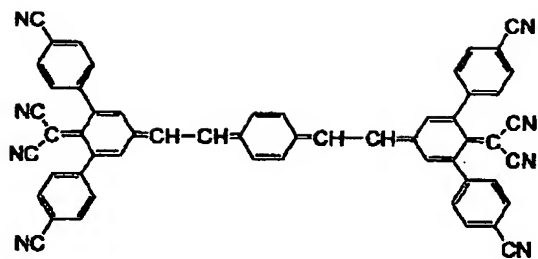


(II-24)

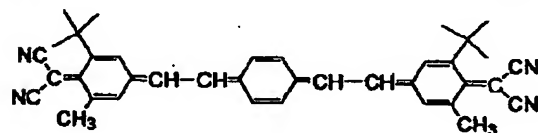
【0028】

25

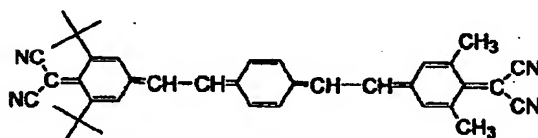
26



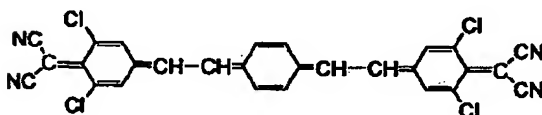
(II-25)



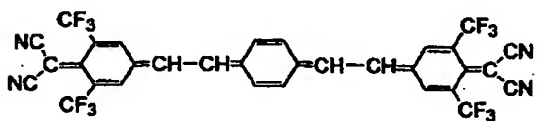
(II-26)



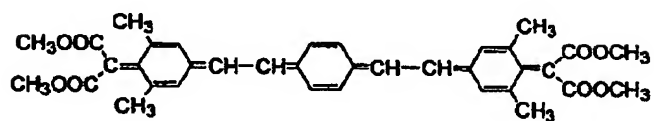
(II-27)



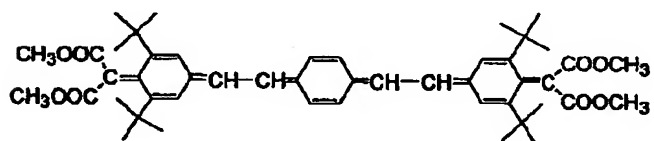
(II-28)



(II-29)



(II-30)

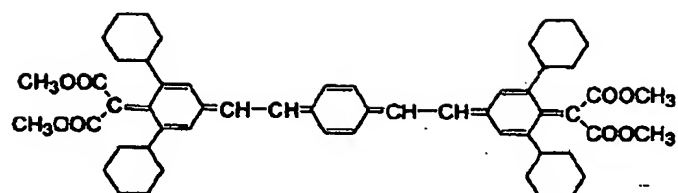


(II-31)

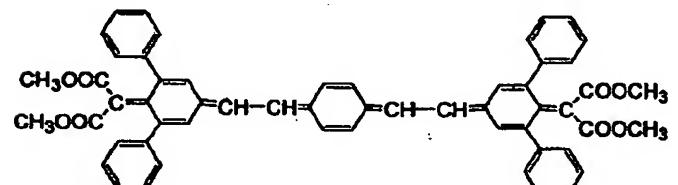
【0029】

27

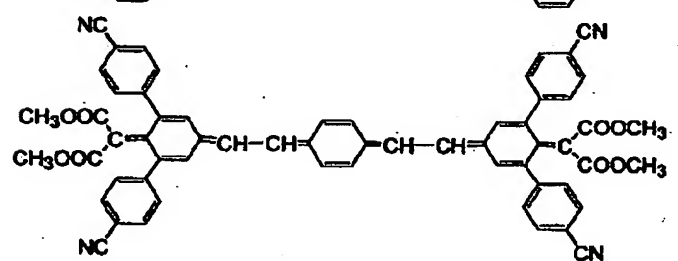
28



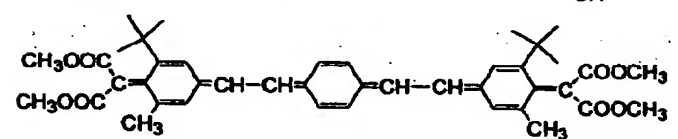
(II-32)



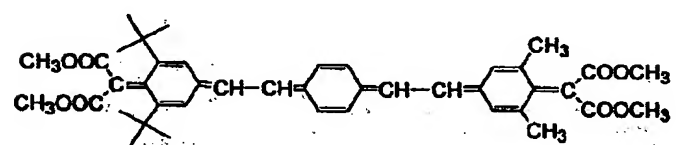
(II-33)



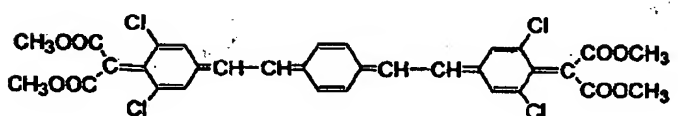
(II-34)



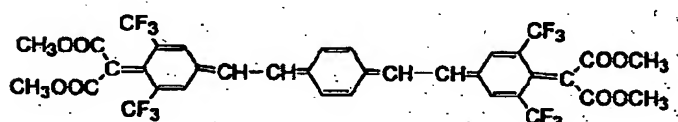
(II-35)



(II-36)



(II-37)

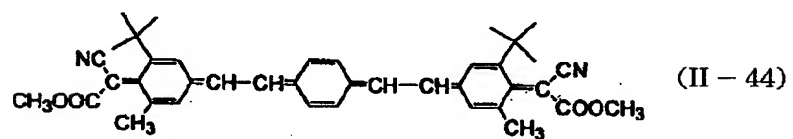
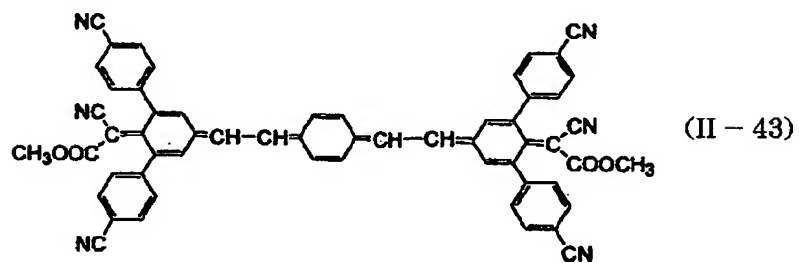
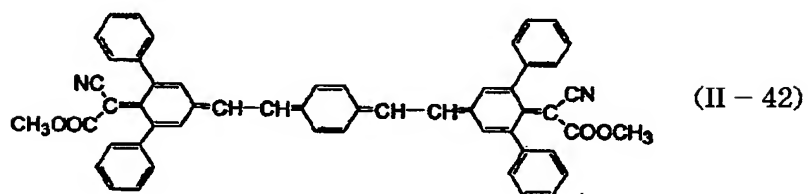
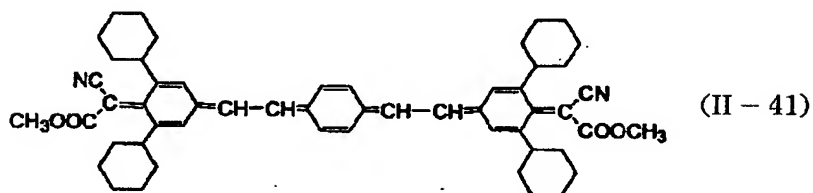
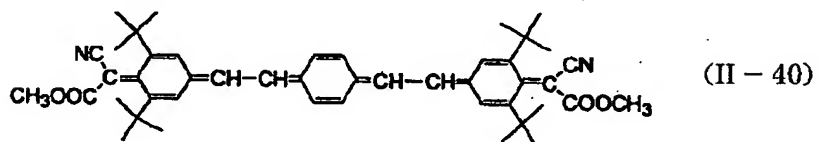
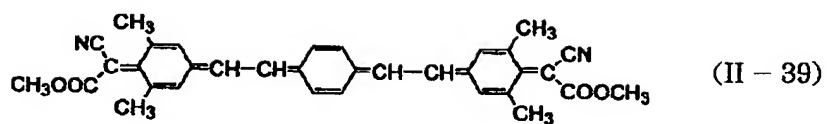


(II-38)

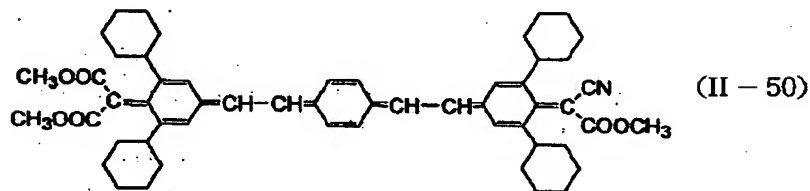
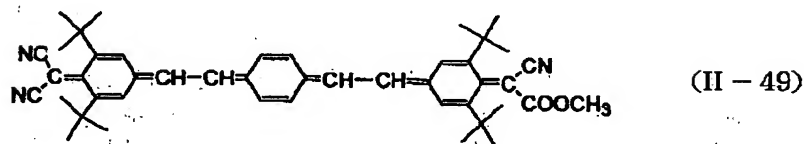
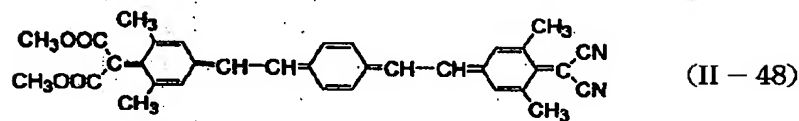
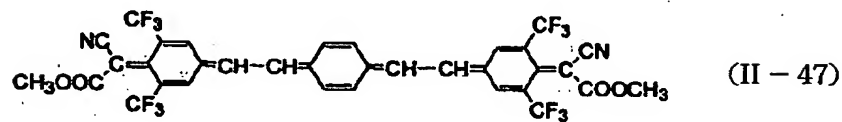
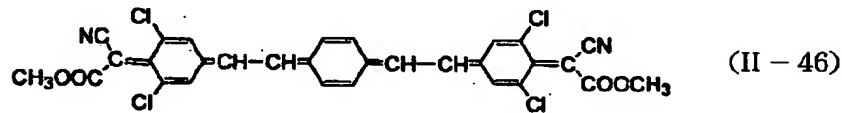
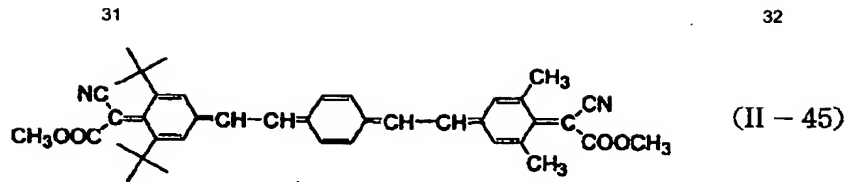
【0030】

29

30



【 0 0 3 1 】



【0032】本発明の電子写真用感光体の実施の形態について、図面を参照しながら説明する。図1は、本発明の感光体の一実施例を示す概念的断面図で、1は導電性基体、2は下引き層、3は感光層、4は保護層であり、下引き層2と保護層4とは、必要に応じて設けられる。感光層3は、電荷発生機能と電荷輸送機能とを併せ持ち、1つの層で両方の機能を有する単層型や、電荷発生層と電荷輸送層とに分離した機能分離型がある。主な具体例としては、図2から図4で示されるような層構成の感光体が挙げられる。図2は、感光層3が単層型である感光体である。図3は、感光層3が、電荷発生層3a、電荷輸送層3bの順に積層された機能分離型積層感光体である。図4は、感光層が、電荷輸送層3b、電荷発生

層3aの順に積層され、保護層4を有する機能分離型積層感光体である。

【0033】導電性基体1は、感光体の電極としての役目と同時に他の各層の支持体となっており、円筒状、板状、フィルム状のいずれでもよく、材質的にはアルミニウム、ステンレス鋼、ニッケルなどの金属、あるいはガラス、樹脂などの上に導電処理を施したものでよい。

【0034】下引き層2は、必要に応じて設けることができ、樹脂を主成分とする層やアルマイト等の酸化皮膜等からなり、導電性基体から感光層への不要な電荷の注入防止、基体表面の欠陥被覆、感光層の接着性の向上等の目的で必要に応じて設けられる。下引き層用の樹脂バインダーとしては、ポリカーボネート樹脂、ポリエステ

ル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、シリコーン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスルホン樹脂、メタクリル酸エステル重合体およびこれらの共重合体などを適宜組み合わせ使用することが可能である。また、樹脂バインダー中には、酸化ケイ素（シリカ）、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化カルシウム、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化ジルコニウム等の金属酸化物、硫化バリウム、硫化カルシウム等の金属硫化物、窒化ケイ素、窒化アルミニウム等の金属窒化物、金属酸化物微粒子等を含有してもよい。

【0035】樹脂を主成分とする下引き層の場合、電子輸送性の付与、電荷トラップの低減等を目的として、本発明の電子輸送物質を含有させることができる。含有量は、下引き層の固形分に対して、0.1～60重量%であり、好ましくは、5～40重量%である。

【0036】下引き層の膜厚は、下引き層の配合組成にも依存するが、繰り返し連続使用したときに残留電位が増大するなどの悪影響が出ない範囲で任意に設定できる。

【0037】感光層3は、機能分離型の場合は、電荷発生層3aと電荷輸送層3bの主として2層からなり、単層型の場合は1層からなる。

【0038】電荷発生層3aは、有機光導電性物質を真空蒸着または有機光導電性物質の粒子を樹脂バインダー中に分散させた材料を塗布して形成され、光を受容して電荷を発生する。また、その電荷発生効率が高いことと同時に発生した電荷の電荷輸送層3bへの注入性が重要であり、電場依存性が少なく低電場でも注入の良いことが望ましい。

【0039】電荷発生層は、電荷発生機能を有すればよいので、その膜厚は、電荷発生物質の光吸収係数より決まり、一般的には5μm以下であり、好適には1μm以下である。

【0040】電荷発生層は、電荷発生物質を主体としてこれに電荷輸送物質などを添加して使用することも可能である。電荷発生物質として、フタロシアニン系顔料、アゾ顔料、アントアントロン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、スクアリリウム顔料、チアピリリウム顔料、キナクリドン顔料等を用いることができ、またこれらの顔料を組み合わせ用いてもよい。特にアゾ顔料としては、ジスアゾ顔料、トリスアゾ顔料、ペリレン顔料としては、N, N'-ビス(3, 5-ジメチルフェニル)-

3, 4:9, 10-ペリレンビス(カルボキシイミド)、フタロシアニン系顔料としては、無金属フタロシアニン、銅フタロシアニン、チタニルフタロシアニンが好ましく、更には、X型無金属フタロシアニン、 $\tau$ 型無金属フタロシアニン、 $\epsilon$ 型銅フタロシアニン、 $\alpha$ 型チタニルフタロシアニン、 $\beta$ 型チタニルフタロシアニン、Y型チタニルフタロシアニン、アモルファスチタニルフタロシアニン、特開平8-209023号公報に記載のCuK $\alpha$ :X線回折スペクトルにてブラック角2 $\theta$ が9.6°を最大ピークとするチタニルフタロシアニンが好ましい。

【0041】電荷発生層用の樹脂バインダーとしては、ポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、シリコーン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスルホン樹脂、メタクリル酸エステル重合体およびこれらの共重合体などを適宜組み合わせ使用することが可能である。

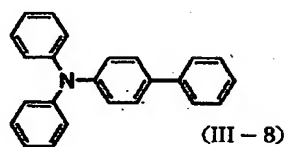
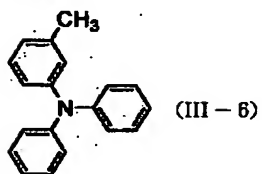
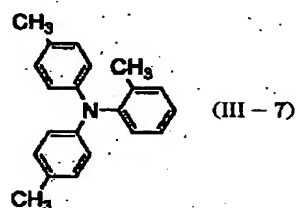
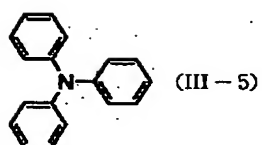
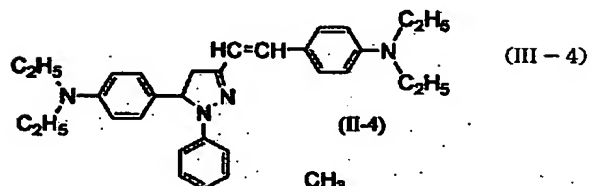
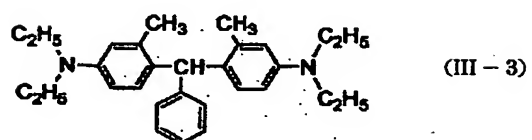
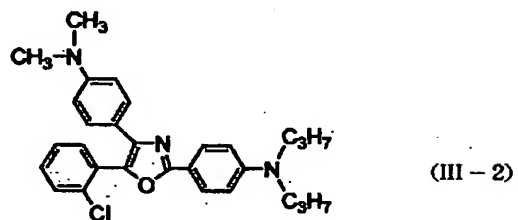
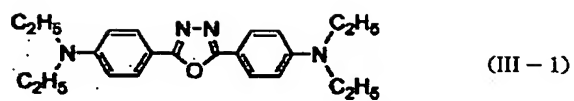
【0042】電荷輸送層3bは樹脂バインダー中に電荷輸送物質を分散させた材料からなる塗膜であり、暗所では絶縁体層として感光体の電荷を保持し、光受容時には電荷発生層から注入される電荷を輸送する機能を発揮する。

【0043】電荷輸送物質としては、本発明の電子輸送物質に加え、その他、無水コハク酸、無水マレイン酸、ジブロム無水コハク酸、無水フタル酸、3-ニトロ無水フタル酸、4-ニトロ無水フタル酸、無水ピロメリット酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、無水トリメリット酸、フタルイミド、4-ニトロフタルイミド、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、クロラニル、ブロマニル、o-ニトロ安息香酸、トリニトロフルオレノン、キノン、ジフェノキノン、ナフトキノン、アントラキノン、スチルベンキノン等の電子輸送物質を併用することが可能であり、また、ヒドラゾン化合物、ピラゾリン化合物、ピラズロン化合物、オキサジアゾール化合物、オキサゾール化合物、アリールアミン化合物、ベンジジン化合物、スチルベン化合物、スチリル化合物、ポリビニルカルバゾール、ポリシラン等の正孔輸送物質を使用することもできる。例えば、以下に(III-1)～(III-63)で示される構造式の化合物が用いられるが、これらに限定されるものではない。

【0044】

35

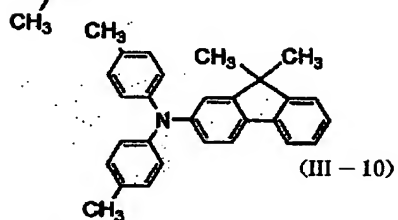
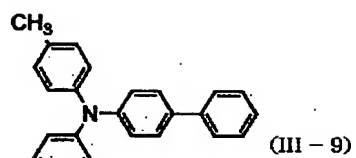
36



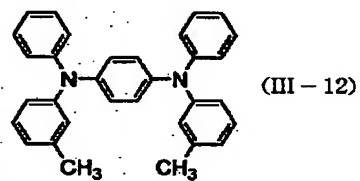
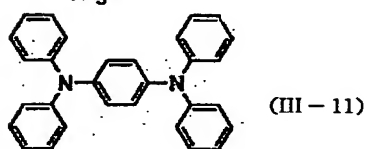
【0045】

【0046】

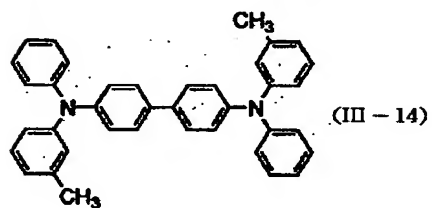
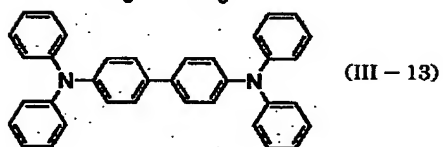
37



10



20

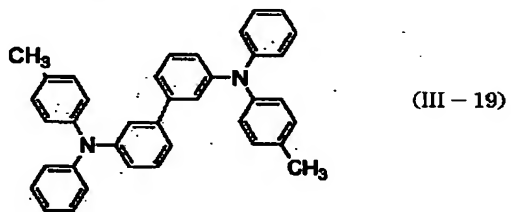
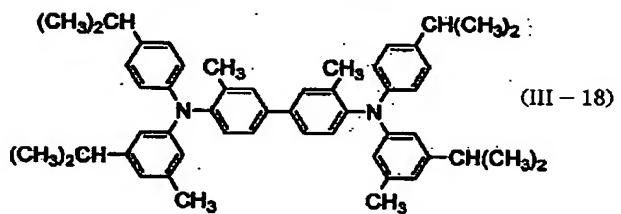
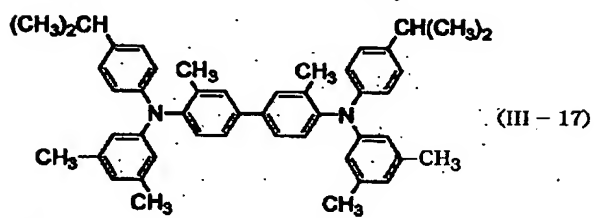
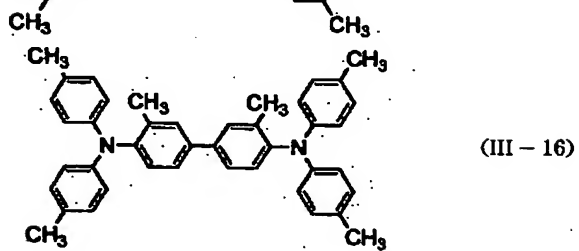
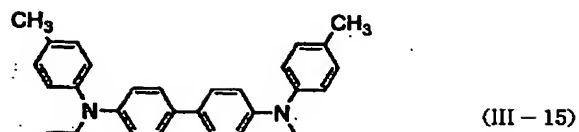


30

40

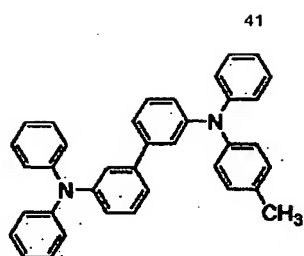
50



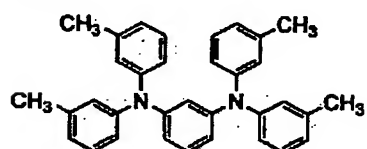


【0047】

【0048】

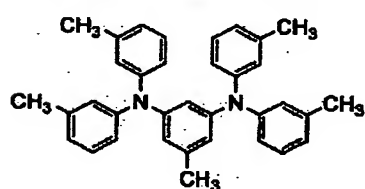


(III - 20)

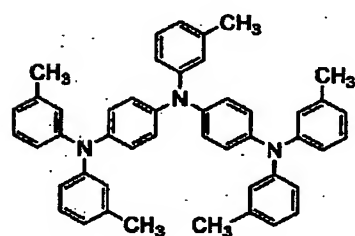


(III - 21)

10

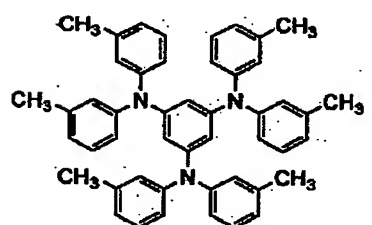


(III - 22)



(III - 23)

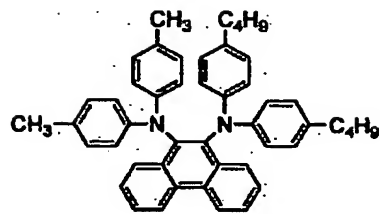
20



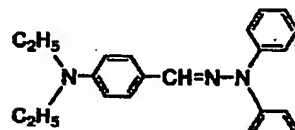
(III - 24)

30

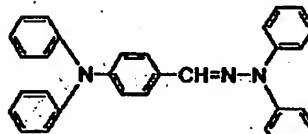
40



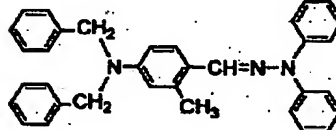
(III - 25)



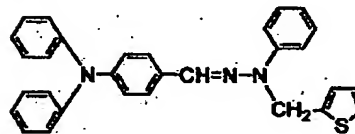
(III - 26)



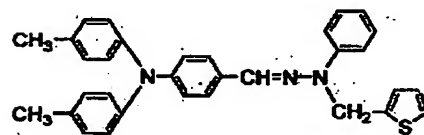
(III - 27)



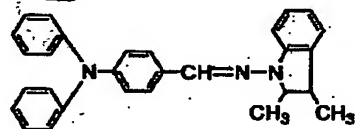
(III - 28)



(III - 29)



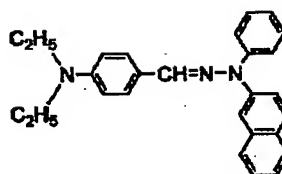
(III - 30)



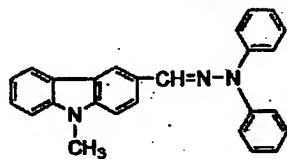
(III - 31)

【0049】

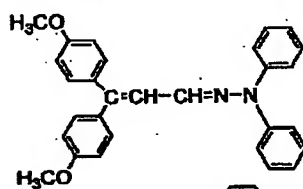
45



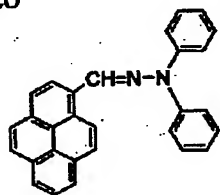
(III-32)



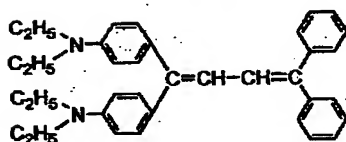
(III-33)



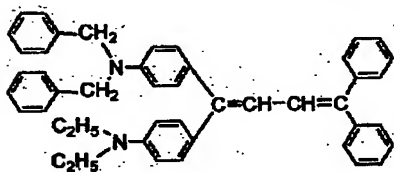
(III-34)



(III-35)



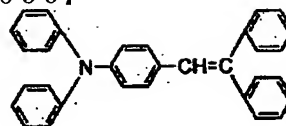
(III-36)



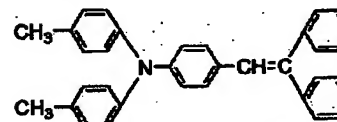
(III-37)

46

[0050]

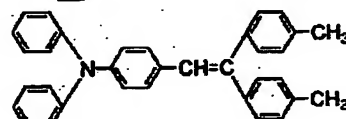


(III-38)

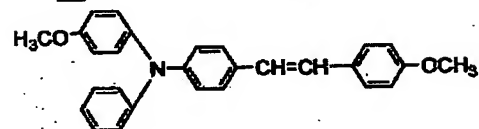


(III-39)

10

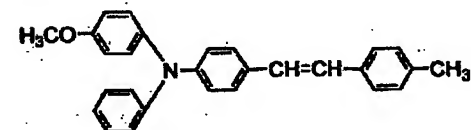


(III-40)

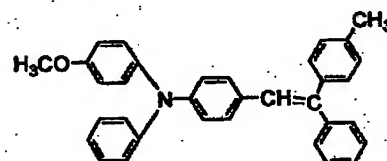


(III-41)

20

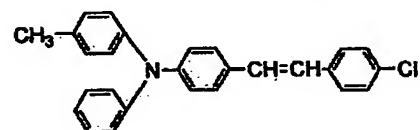


(III-42)



(III-43)

30

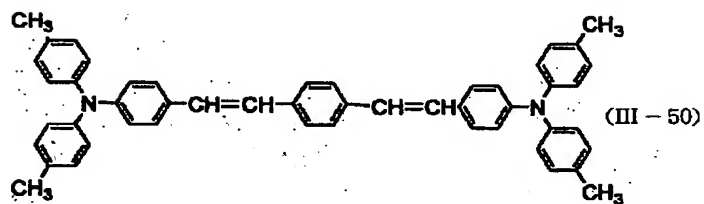
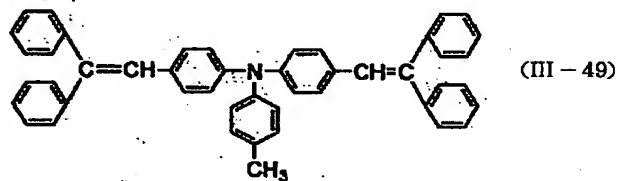
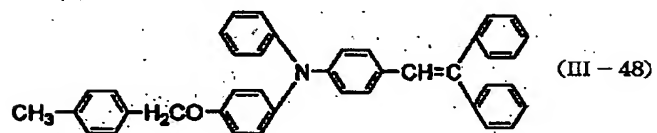
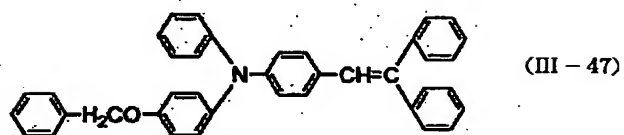
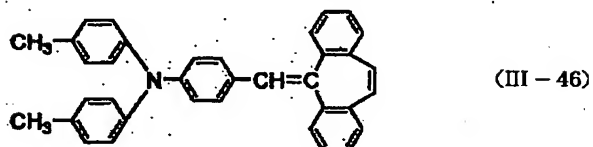
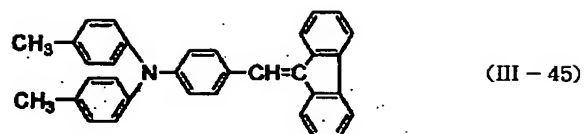


(III-44)

[0051]

47

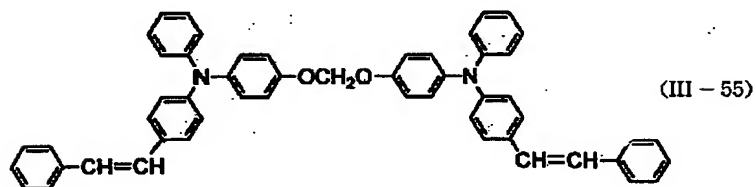
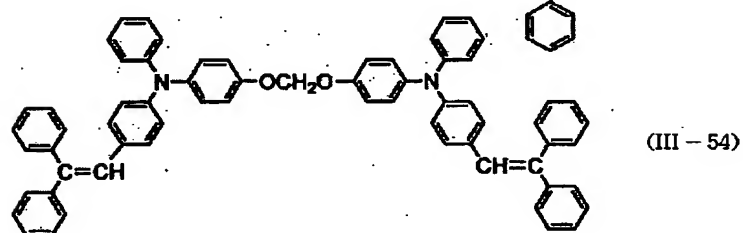
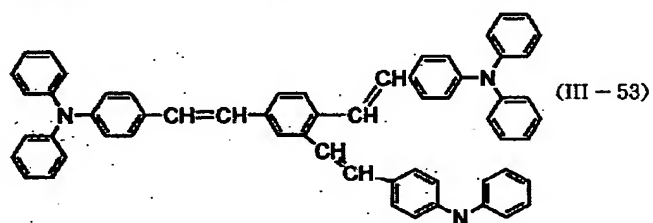
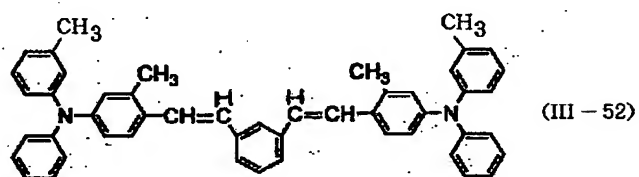
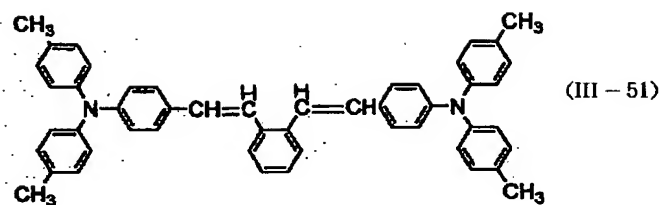
48



【0052】

49

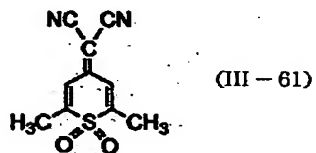
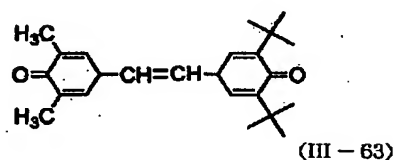
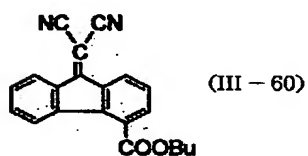
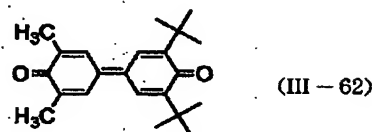
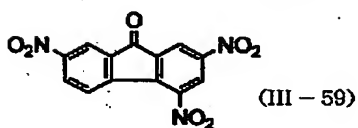
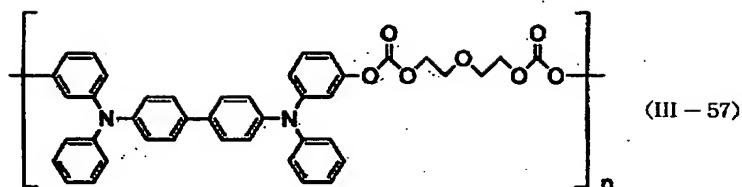
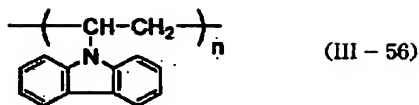
50



【0053】

51

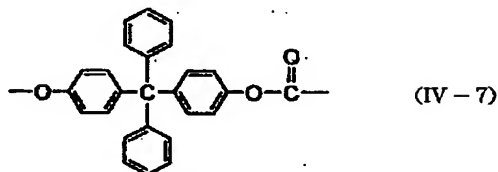
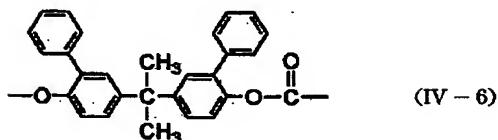
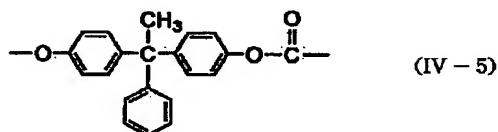
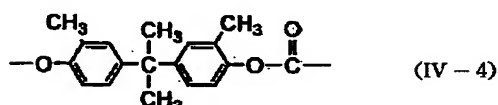
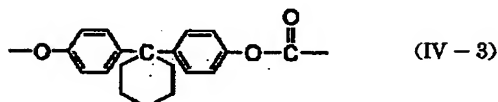
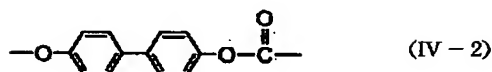
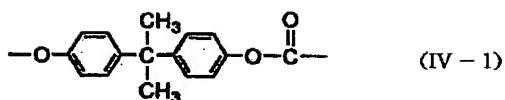
52



【0054】電荷輸送層用の樹脂バインダーとしては、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、シリコーン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスルホン樹脂、メタクリル酸エステル重合体およびこれらの共重合体などを適宜組み合わせて使用することが可能である。特に、以下に示す構造単位(IV-1)～(IV-7)を1種または2種以上を有するポリカーボネート樹脂や、ポリエステル樹脂が適しており、これらの樹脂を2種以上混合して用いてもよい。

【0055】

53



【0056】感光層中に、電子輸送性の付与および電荷トラップの低減等を目的として含有させる本発明の電子輸送物質の含有量は、感光層の各層の固形分に対して、0.1～90重量%であり、好ましくは5～60重量%である。

【0057】電荷輸送層の膜厚は、実用的に有効な表面電位を維持するためには、3～50 μmの範囲が好ましく、より好適には10～40 μmである。

【0058】単層型の感光層の場合は、主成分として、上記電荷発生層3aと電荷輸送層3bに用いられる電荷発生物質と電荷輸送物質および樹脂バインダーが用いられるものと、電荷発生物質と樹脂バインダーを用いるものがある。

【0059】単層型感光層の膜厚は、実用的に有効な表面電位を維持するためには、3～50 μmの範囲が好ましく、より好適には10～40 μmである。

【0060】これらの感光層中には、耐環境性や有害な

54

光に対する安定性を向上させる目的で、酸化防止剤や光安定剤などの劣化防止剤を含有させることもできる。このような目的に用いられる化合物としては、トコフェロールなどのクロマノール誘導体、エステル化合物、ポリアリーールアルカン化合物、ヒドロキノン誘導体、エーテル化合物、ジエーテル化合物、ベンゾフェノン誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、チオエーテル化合物、フェニレンジアミン誘導体、ホスホン酸エステル、亜リン酸エステル、フェノール化合物、ヒンダードフェノール化合物、直鎖アミン化合物、環状アミン化合物、ヒンダードアミン化合物等が挙げられる。

【0061】また、感光層中には、形成した膜のレベリング性の向上や潤滑性の付与を目的として、シリコンオイルやフッ素系オイル等のレベリング剤を含有させることもできる。

【0062】さらにまた、必要に応じ他の電子受容物質を併用することができる。これらの電子受容物質としては、無水コハク酸、無水マレイン酸、ジブrom無水コハク酸、無水フタル酸、3-ニトロ無水フタル酸、4-ニトロ無水フタル酸、無水ピロメリット酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、無水トリメリット酸、フタルイミド、4-ニトロフタルイミド、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、クロラニル、プロマニル、o-ニトロ安息香酸、トリニトロフルオレノン、キノン、ジフェノキノン、ナフトキノン、アントラキノン、スチルベンキノンなどの化合物を挙げることができる。

【0063】保護層4は、耐刷性を向上させること等を目的とし、必要に応じ設けることができ、樹脂バインダーを主成分とする層や、アモルファスカーボン等の無機薄膜からなる。また樹脂バインダー中には、導電性の向上や、摩擦係数の低減、潤滑性の付与等を目的として、酸化ケイ素（シリカ）、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化カルシウム、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化ジルコニウム等の金属酸化物、硫酸バリウム、硫酸カルシウム等の金属硫化物、窒化ケイ素、窒化アルミニウム等の金属窒化物、金属酸化物微粒子、または4フッ化エチレン樹脂等のフッ素系樹脂粒子、フッ素系キシ型グラフト重合樹脂等を含有してもよい。

【0064】また、電荷輸送性を付与する目的で、上記感光層に用いられる電荷輸送物質、電子受容物質や、本発明の電子輸送物質を含有させたり、形成した膜のレベリング性の向上や潤滑性の付与を目的として、シリコンオイルやフッ素系オイル等のレベリング剤を含有させることもできる。

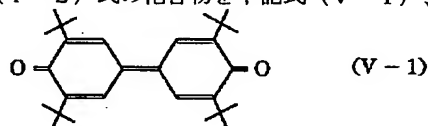
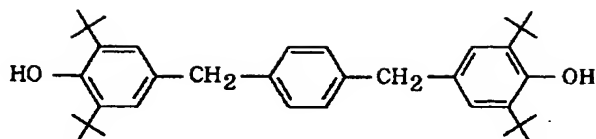
【0065】

【実施例】以下に、本発明を実施例に基づき説明する。

合成実施例1

下記式、





電気特性評価用としては板状感光体、印字評価用としてドラム状感光体（30mmφ）を作製した。アルミニウム板とアルミニウム素管上に夫々、以下の組成の下引き

層分散液を浸漬塗工し、100℃で30分乾燥して膜厚 3 μm の下引き層を形成した。

可溶性ナイロン（アミランCM8000：東レ（株）製）	5 部
アミノシラン処理された酸化チタン微粒子	5 部
メタノール／塩化メチレン混合溶剤（6／4）	90 部

【0077】次に、以下の組成の電荷発生層分散液を浸 電荷発生層を形成した。  
漬塗工し、100℃で30分乾燥して膜厚 0.3 μm の

チタニルフタロシアニン（特開平8-209023号公報記載の結晶形）	1 部
塩化ビニル系共重合樹脂（MR-110：日本ゼオン（株）製）	1 部
塩化メチレン	98 部

【0078】次に、以下の組成の電荷輸送層溶液を浸漬 輸送層を形成した。  
塗工し、100℃で30分乾燥して膜厚 28 μm の電荷

正孔輸送物質：前記式（III-28）の化合物	8 部
電子輸送物質：前記式（I-2）の化合物【合成実施例1】	1 部
バインダー樹脂：ポリカーボネート樹脂	

〔前記式（IV-1）と（IV-2）の化合物の共重合樹脂〕

（BPPC 平均分子量20000：出光興産（株）製） 11 部

溶剤：塩化メチレン 90 部

以上のように電子写真用感光体を作製した。

光体実施例6と同様に感光体を作製した。

#### 【0079】感光体実施例7

感光体実施例6の電荷輸送層溶液の組成のうち、前記式 20  
（I-2）の化合物を、前記式（II-6）の化合物に代  
えた以外は感光体実施例6と同様に感光体を作製した。

#### 【0080】感光体比較例4

感光体実施例6の電荷輸送層溶液の組成のうち、前記式  
（I-2）の化合物を、上記式（V-1）のジフェノキ  
ノン化合物（東京化成工業（株）製）に代えた以外は感

可溶性ナイロン（アミランCM8000：東レ（株）製）	5 部
電子輸送物質：前記式の化合物（I-2）【合成実施例1】	2 部
メタノール／塩化メチレン混合溶剤（6／4）	90 部

【0083】次に、以下の組成の電荷発生層分散液を浸 30 電荷発生層を形成した。  
漬塗工し、100℃で30分乾燥して膜厚 0.3 μm の

チタニルフタロシアニン（特開平8-209023号公報記載の結晶形）	1 部
ポリビニルブチラール樹脂（BH-3：積水化学（株）製）	1 部
塩化メチレン	98 部

【0084】次に、以下の組成の電荷輸送層溶液を浸漬 輸送層を形成した。  
塗工し、100℃で30分乾燥して膜厚 28 μm の電荷

電荷輸送物質：前記式（III-51）の化合物	9 部
バインダー樹脂：ポリカーボネート樹脂	

〔前記式（IV-1）と（IV-2）の化合物の共重合樹脂〕

（BPPC 平均分子量20000出光興産（株）製） 11 部

溶剤：塩化メチレン 90 部

以上のように電子写真用感光体を作製した。

#### 【0085】感光体比較例6

感光体実施例8の下引き層溶液の組成のうち、前記式  
（I-2）の化合物を、上記式（V-1）のジフェノキ  
ノン化合物（東京化成工業（株）製）に代えた以外は感  
光体実施例8と同様に感光体を作製した。

#### 【0086】感光体比較例7

感光体実施例8の下引き層溶液の組成のうち、前記式  
（I-2）の化合物を含有させないこと以外は感光体実 50

#### 【0081】感光体比較例5

感光体実施例6の電荷輸送層溶液の組成のうち、前記式  
（I-2）の化合物を含有させないこと以外は感光体実  
施例6と同様に感光体を作製した。

#### 【0082】感光体実施例8

アルミニウム板とアルミニウム素管上に夫々、以下の組  
成の下引き層溶液を浸漬塗工し、100℃で30分乾燥  
して膜厚 3 μm の下引き層を形成した。

施例8と同様に感光体を作製した。

#### 【0087】感光体実施例1～5、感光体比較例1～3 の評価

電気特性評価として、板状感光体を用い、（株）川口電  
機製作所製静電複写紙試験装置EPA-8100にて評  
価を行った。温度23℃、湿度50%の環境下で、暗所  
にて表面電位を約+600Vになるように帯電させ、そ  
の後露光までの5秒間の表面電位の保持率を次式より求  
めた。

保持率  $V_k 5 (\%) = V_5 / V_0 \times 100$

$V_0$  : 帯電直後の表面電位

$V_5$  : 5 秒後 (露光開始時) の表面電位

【0088】次に、ハロゲンランプの光をフィルターにて  $780 \text{ nm}$  に分光した  $1.0 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  の単色光を 5 秒間露光し、表面電位が半分 ( $+300 \text{ V}$ ) になるのに要する露光量を感度  $E_{1/2} (\mu\text{J}/\text{cm}^2)$  として求め、露光後 5 秒後の表面電位を残留電位  $V_r (\text{V})$  として求めた。

【0089】実際の印字による耐久性の評価として、ドラム状感光体をブラザー社製レーザープリンター HL-

730 に装着し、温度  $22^\circ\text{C}$ 、湿度  $48\%$  の環境下で、黒ベタ画像、白ベタ画像、ハーフトーン画像を印刷し、マクベス濃度計 (Macbeth RD914) にて、画像濃度を測定し、初期画像を評価した。続いて、印字率約  $5\%$  の画像を 5 千枚印刷し、5 千枚後再び、黒ベタ画像、白ベタ画像、ハーフトーン画像を印刷し、5 千枚印字後の画像の評価を行った。これらの評価結果を下記の表 1 に示す。

【0090】

【表 1】

	EPA-8100 の電気特性			HL-730 による画像評価					
	保持率 $V_k 5 (\%)$	感度 $E_{1/2} (\mu\text{J}/\text{cm}^2)$	残留電位 $V_r (\text{V})$	初期画像			5 千枚後		
				黒ベタ画像	白ベタ画像	ハーフトーン画像	黒ベタ画像	白ベタ画像	ハーフトーン画像
感光体実施例 1	87.9	0.32	101	良好 (1.44)	良好 (0.04)	良好 (1.03)	良好 (1.42)	良好 (0.05)	良好 (1.06)
感光体実施例 2	88.4	0.35	94	良好 (1.44)	良好 (0.05)	良好 (1.02)	良好 (1.41)	良好 (0.05)	良好 (1.05)
感光体実施例 3	90.1	0.38	111	良好 (1.44)	良好 (0.05)	良好 (1.02)	良好 (1.40)	良好 (0.04)	良好 (1.03)
感光体実施例 4	89.5	0.33	97	良好 (1.44)	良好 (0.05)	良好 (1.03)	良好 (1.40)	良好 (0.04)	良好 (1.03)
感光体実施例 5	85.3	0.34	98	良好 (1.44)	良好 (0.04)	良好 (1.05)	良好 (1.41)	良好 (0.05)	良好 (1.05)
感光体比較例 1	86.5	0.42	146	良好 (1.44)	良好 (0.05)	良好 (1.00)	良好 (1.40)	良好 (0.05)	不良③ (1.40)
感光体比較例 2	82.9	0.39	132	不良① (1.45)	良好 (0.05)	良好 (1.09)	不良① (1.45)	不良② (0.08)	不良③ (1.42)
感光体比較例 3	88.8	0.51	170	良好 (1.40)	良好 (0.05)	良好 (0.92)	良好 (1.43)	不良② (0.12)	不良③ (1.43)

表中の画像評価括弧内の数値は、マクベス濃度計による画像濃度測定値

不良①：キノン系化合物とバインダー樹脂との相溶性が悪いため析出し、そのため、黒ベタ画像上に、微少白点が生じた。

不良②：白ベタ画像上に、かぶりと呼ばれる微少黒点が全面に生じた。

不良③：ハーフトーン画像がつぶれてしまい、黒ベタ画像のようになった。

【0091】感光体実施例 6～8、感光体比較例 4～7 の評価

電気特性評価として、板状感光体を用い、前記と同様の試験装置 EPA-8100 にて評価を行った。温度  $23^\circ\text{C}$ 、湿度  $50\%$  の環境下で、暗所にて表面電位を約  $-600 \text{ V}$  になるように帯電させ、その後露光までの 5 秒間の表面電位の保持率を次式より求めた。

保持率  $V_k 5 (\%) = V_5 / V_0 \times 100$

$V_0$  : 帯電直後の表面電位

$V_5$  : 5 秒後 (露光開始時) の表面電位

【0092】次に、ハロゲンランプの光をフィルターにて  $780 \text{ nm}$  に分光した  $1.0 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  の単色光を 5 秒間露光し、表面電位が  $-100 \text{ V}$  になるのに要する露光量を感度  $E_{100} (\mu\text{J}/\text{cm}^2)$  として求め、露光後 5 秒後の表面電位を残留電位  $V_r (\text{V})$  として求めた。

【0093】実際の印字による耐久性の評価として、ドラム状感光体をヒューレット・パカード社製レーザープリンター Laser Jet 4 plus に装着し、温度  $23^\circ\text{C}$ 、湿度  $49\%$  の環境下で、黒ベタ画像、白ベタ画像、ハーフトーン画像を印刷し、マクベス濃度計 (Macbeth RD914) にて、画像濃度を測定し、初期画像を評価した。続いて、印字率約  $5\%$  の画像を 1 万枚印刷し、1 万枚後再び、黒ベタ画像、白ベタ画像、ハーフトーン画像を印刷し、同様に 1 万枚印字後の画像の評価を行った。これらの評価結果を下記の表 2 に示す。

【0094】

【表 2】

	EPA-8100による電気特性			Laser Jet 4 plusによる画像評価					
	保持率Yk5 (%)	感度 $E_{100}$ ( $\mu J/cm^2$ )	残留電位 $V_r(V)$	初期画像			1万枚後		
				黒ベタ画像	白ベタ画像	ハーフトーン画像	黒ベタ画像	白ベタ画像	ハーフトーン画像
感光体実施例 6	93.9	0.65	19	良好 (1.44)	良好 (0.05)	良好 (1.05)	良好 (1.42)	良好 (0.06)	良好 (1.06)
感光体実施例 7	95.5	0.68	25	良好 (1.44)	良好 (0.05)	良好 (1.06)	良好 (1.42)	良好 (0.06)	良好 (1.08)
感光体比較例 4	95.1	0.65	25	良好 (1.44)	良好 (0.05)	良好 (1.00)	良好 (1.42)	不良② (0.09)	不良③ (1.40)
感光体比較例 5	94.8	0.70	27	良好 (1.44)	良好 (0.05)	良好 (1.09)	不良④ (1.31)	不良② (0.08)	不良⑤ (0.88)
感光体実施例 8	95.4	0.19	8	良好 (1.44)	良好 (0.04)	良好 (1.15)	良好 (1.44)	良好 (0.05)	良好 (1.14)
感光体比較例 6	94.7	0.25	11	良好 (1.44)	良好 (0.05)	良好 (1.12)	良好 (1.43)	不良② (0.08)	不良③ (1.43)
感光体比較例 7	94.6	0.25	9	良好 (1.45)	良好 (0.04)	良好 (1.10)	不良④ (1.29)	不良② (0.08)	不良③ (1.30)

表中の画像評価括弧内の数値は、マクベス濃度計による画像濃度測定値

不良②：白ベタ画像上に、かぶりと呼ばれる微小黒点が全面に生じた。

不良③：ハーフトーン画像がつぶれてしまい、黒ベタ画像のようになった。

不良④：黒ベタ画像の濃度が低下し、黒ベタ画像が得られなかった。

不良⑤：ハーフトーン画像がかすれてしまい、画像がムラになった。

【0095】上記表1および表2の結果からわかるように、比較例のキノン化合物は、多量に含有させると、バインダー樹脂との相溶性が悪いために析出し、画像欠陥を生じる。

【0096】これに対し、本発明の電子輸送物質は、比較例のキノン化合物に比較して相溶性が高く、感光層や下引き層に含有させた場合、少量においても、比較例のキノン化合物に比較して繰り返し安定性が良好である。特に、感光層に含有させた場合は、感度向上効果が高い。

【0097】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、電子輸

送性に優れた電子輸送物質が得られ、この化合物を電子写真用感光体に用いることにより、電気特性や繰り返し安定性に優れた、高耐久性の電子写真用感光体が得られ、電子写真方式を用いたプリンター、複写機、FAX等の電子写真装置に有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る電子写真用感光体の模式的断面図である。

【図2】本発明に係る単層型電子写真用感光体の模式的断面図である。

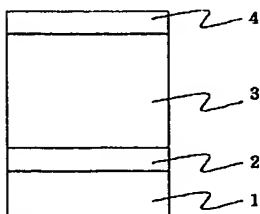
【図3】本発明に係る積層型電子写真用感光体の模式的断面図である。

【図4】本発明に係る他の積層型電子写真用感光体の模式的断面図である。

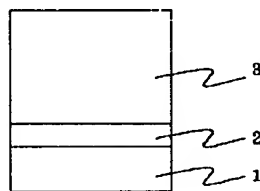
【符号の説明】

- 1 導電性基体
- 2 下引き層
- 3 感光層
- 3a 電荷発生層
- 3b 電荷輸送層
- 4 保護層

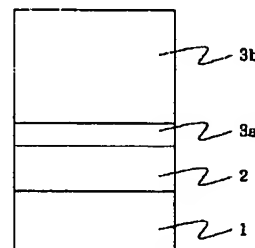
【図1】



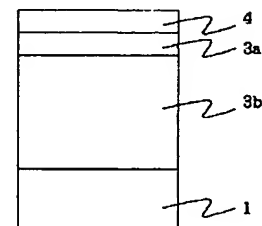
【図2】



【図3】



【図4】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

This Page Blank (uspto)